Über

p-Monoamidotriphenylmethan.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

der hohen philosophischen Fakultät

der

kgl. bayer. Friedrich-Alexanders-Universität zu Erlangen

vorgelegt von

Robert Albert

aus Biebrich a. Rhein.

ERLANGEN.

K. b. Hof- und Univ.-Buchdruckerei von Fr. Junge (Junge & Sohn).

1893.

Über

p-Monoamidotriphenylmethan.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

der hohen philosophischen Fakultät

der

kgl. bayer. Friedrich-Alexanders-Universität zu Erlangen

vorgelegt von

Robert Albert

aus Biebrich a. Rhein.

ERLANGEN.

K. b. Hof- und Univ.-Buchdruckerei von Fr. Junge (Junge & Sohn).

1893.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535711_0173

Nachstehende Arbeit wurde auf Veranlassung des Herrn Professors Dr. O. Fischer im hiesigen Universitätslaboratorium ausgeführt.

Ich erfülle gern eine mir angenehme Pflicht, indem ich auch an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer Herrn Professor Dr. O. Fischer für die mir bei meiner Arbeit in so reichem Masse zu Teil gewordene Unterstützung und Anregung meinen aufrichtigsten Dank ausspreche.

Einleitung.

Durch die Untersuchungen von O. Fischer: „Über Kondensationsprodukte aromatischer Basen“[1]) wurde zuerst auf die Erscheinung aufmerksam gemacht, dass bei Kondensation aromatischer Basen mit Alkokolen und Aldehyden bestimmte Gesetzmässigkeiten vorwalten, darin bestehend, dass in den Kondensationsprodukten die relative Stellung der Amidogruppen zu dem Verbindungskohlenwasserstoff überall dieselbe und zwar Parastellung ist, was schon daraus hervorzugehen schien, dass wenn die Parastellung der angewandten Basen besetzt war, keine derartige Kondensation erfolgte. Jedoch scheint dieser letztere Umstand nicht mehr als sicherer Beweis gelten zu können, da durch die späteren Untersuchungen von Ullmann[2]) festgestellt worden ist, dass bei Anwendung des Verfahrens von O. Fischer auf ein Gemenge von Benzaldehyd, salzsaurem p-Toluidin, p-Toluidin und Chlorzink sich geringe Mengen eines Diamidoderivates des Triphenylmethans bilden, in diesem Falle das Diamidodi-p-tolylphenylmethan. Woraus hervorzugehen scheint, dass es für diese Synthese der Amidotriphenylmethanderivate nicht notwendig zu sein scheint, dass die zur Kondensation angewandten Basen, den Paraort, zu ihrer Amidogruppe noch frei haben. Unter diesen Kondensationspro-

1) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 206 S. 83 u. f.

2) Journ. f. prakt. Chemie 36 S. 246 ff.

dukten wurden bald die Abkömmlinge des Triphenylmethans von ganz besonderem Interesse, da durch die Untersuchungen von E. und O. Fischer sowie durch v. Baeyer ihr Zusammenhang mit den technisch wichtig gewordenen Farbstoffen des Rosanilins Bittermandelölgrüns und bes Phtaleins erkannt worden war. Nachdem nun zunächst für die Diamido- und darauf für die Triamidotriphenylmethanderivate der spezielle Beweis erbracht worden war, dass in diesen Verbindungen sämtliche Amidogruppen zum Methankohlenwasserstoff sich in Parastellung befinden, war es von Interesse diesen Beweis auch für die Monoamidoverbindungen der einfachsten Repräsentanten dieser Gruppe zu führen. Dieser Umstand veranlasste O. Fischer und Fränkel[1]) das analog den Di- und Triamidotriphenylmethanderivaten von O. Fischer durch Kondensation von Benzhydrol mit salzsaurem Anilin durch Chlorzink erhaltene Monoamidotriphenylmethan eingehender uu untersuchen.

Ehe ich auf diese Untersuchungen jedoch näher eingehe, muss ich vorausschicken, dass schon vorher v. Baeyer[2]) bei seinen Ermittelungen über die Konstitution der Phtaleine eine Monocarbonsäure des Triphenylmethans erhalten hatte, in welcher vermöge ihrer Bildungsweise die Orthostellung der Karloxylgruppe zum Methankohlenstoff erwiesen war, andererseits hatte Oppenheimer[3]) durch Kondensation von Terephtalaldehyd mit Benzol und concentrierter Schwefelsäure sowie durch Oxydation des entstehenden Aldehyds mit Silberoxyd ebenfalls eine Menotriphenylmethancarbonsäure erhalten in welcher die Carboxylgruppe in Parastellung zum Methankohlenstoff stehen musste.

1) Ann. Chem. u. Pharm. Bd. 241 S. 362.
2) Ann. der Chem. u. Pharm. Bd. 202 S. 36.
3) Ber. XIX p. 2028.

Das Bestreben von O. Fischer u. Fränkel musste daher sein, das aus Benzhydrol mit salzs. Anilin und Chlorzink erhaltene Amidotriphenylmethan in die entsprechende Karbonsäure überzuführen, um durch Vergleich dieser mit einer der oben angeführten einen Aufschluss über die Stellung der Karboxylgruppe zu erhalten. Durch Diazotieren der Base und Überführen der Diazoverbindung in das Nitril nach der Sandmeier'schen Reaktion, erhielten sie durch Verseifen des Nitrils eine Säure, die merkwürdiger Weise mit der von v. Baeyer erhaltenen hinsichtlich ihres Schmelzpunktes, ihrer Löslichkeit und Krystallisationsform etc. vollständige Übereinstimmung zeigte. Da nun, wie schon erwähnt die Orthostellung der Karboxylgruppe in der von v. Baeyer erhaltenen Säure als zweifellos angesehen werden musste, sowie durch den Umstand veranlasst, dass die von Oppenheimer gefundene Parasäure wesentliche Unterschiede zeigte, indem ihr Schmelzpunkt als über dem Siedepunkt des Quecksilbers liegend angegeben wurde, nahmen Fischer und Fränkel an, dass die von ihnen erhaltene Säure eine Orthoverbindung sei. Aus diesem auffallenden von dem Di- und Triamidotriphenylmethan abweichenden Verhalten des Monoderivates mussten sie schliessen, dass bei der Kondensation der aromatischen Basen mit Alkoholen nicht dieselben Gesetzmässigkeiten vorwalten, wie bei den Kondensationsvorgängen mit Aldehyden. Unterstützt wurde ihre Ansicht noch durch die scheinbare Unfähigkeit ihres Monoamidotriphenylmethans analog den bisher untersuchten Di- und Triderivaten eine Farbbase zu geben.

Nachdem nun später v. Baeyer und Löhr[1]) durch Kondensation von Paranitrobenzaldehyd mit Benzol und konzentrierter Schwefelsäure eine Methode gefunden hatten,

---

1) Ber. 23 p. 1621.

durch welche man mit aller Sicherheit zu Paraderivaten des Amidotriphenylmethan gelangen musste und zugleich auch gezeigt hatten, dass das p. Amidotriphenylmethan ebenso wie das Di- und Triamidoderivat eine Farbbase ist, die in freiem Zustand zwar farblos, deren Salze jedoch gefärbt sind, nahmen O. und G. Fischer[1]) die Untersuchung des aus Benzhydrol, salzsaurem Anilin und Chlorzink erhaltenen Monoamidotriphenylmethans wieder auf. Sie stellten durch Vergleich verschiedener Derivate desselben mit denselben von v. Baeyer und Löhr auf dem oben angegebenen Wege erhaltenen Derivaten eine vollständige Übereinstimmung fest, so dass an der sicheren Identität beider kaum noch ein Zweifel sein und die von O. Fischer und Fränkel ausgesprochene Ansicht nicht mehr aufrecht erhalten werden konnte.

Immerhin bestand noch die auffallende Ähnlichkeit der von v. Baeyer erhaltenen Orthocarbonsäure mit der von Fränkel erhaltenen Carbonsäure, welche letztere nach den Untersuchungen von O. und G. Fischer nun auch als Paraverbindung aufgefasst werden musste, sowie ferner das vollständig abweichende Verhalten der beiden Säuren mit der von Oppenheimer erhaltenen Parasäure.

Da nun, wie schon erwähnt, das von v. Baeyer ermittelte Verfahren durch Kondensation von Paranitrobenzaldehyd mit Benzol und Schwefelsäure mit Sicherheit zu Paraderivaten des Triphenylmethans führte, so nahm ich auf Veranlassung des Herrn Professor Otto Fischer das auf diese Weise erhaltene p. Amidotriphenylmethan zum Ausgangspunkte weiterer Untersuchungen.

Ich schlug dabei zunächst den von O. Fischer und Fränkel gewählten Weg ein, um aus dem p. Amidotriphenylmethan zu dem Nitril zu gelangen und daraus

1) Ber. 24. p. 723.

durch Verseifung die Carbonsäure zu erhalten. Das es bisher nicht gelungen war, dieses Nitril rein zu erhalten, so waren meine ersten Versuche darauf gerichtet, zumal da mir dadurch ein weiterer Anhaltspunkt gegeben war. Es hatte nämlich Drory[1]) aus dem von Gabriel und Weise[2]) durch Einleiten von Chlor in siedendes Orthocyantoluol erhaltenen Orthocyanbenzalchlorid mit Benzol und Aluminiumchlorid nach der Friedel-Crafts'schen Reaktion durch folgenden Vorgang:

$$CN.\ C_6H_4.\ CHCl_2 + 2\ C_6H_6 + AlCl_3 = \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!>\!CH - C_6H_4CN$$

Das Orthocyantriphenylmethan erhalten, welches er leicht rein darstellen konnte und durch Verseifung in eine Carbonsäure überführte, die ebenfalls mit der von v. Baeyer als auch mit der von Fränkel übereinstimmte. Die Reindarstellung des Paracyantriphenylmethans gelang nach vielen vergeblichen Versuchen schliesslich sehr gut, ich erhielt einen wohlcharakterisirten Körper dessen Schmelzpunkt bei 99° gefunden wurde, während der des Orthocyanids bei 89° angegeben wird. Das nahe Zusammenliegen der beiden Schmelzpunkte ist nicht auffallend, da auch die Schmelzpunkte vieler anderer Triphenylmethanderivate keine grosse Differenz zeigen, so schmilzt Paranitrotriphenylmethan bei 93°, Paraamidotriphenylmethan bei 83°—84°, Metanitrotriphenylmethan[3]) bei 90°, Metaamidotriphenylmethan bei 120°. —

Durch Verseifung des so erhaltenen reinen Cyanids, gelang es mit der grössten Leichtigkeit die Carbonsäure zu erhalten, welche merkwürdiger Weise ebenfalls mit der von v. Baeyer erhaltenen Orthosäure übereinstimmte.

1) Ber. 24. p. 2563.

2) Ber. 20. p. 3197.

3) v. Baeyer und Tschacher Ber. 21. p. 188

Da nun meine Säure ihrer Darstellung nach eine Paraverbindung sein musste, so liegt hier der bemerkenswerte Fall vor, dass zwei isomere Para- und Orthoderivate in Bezug auf Schmelzpunkt, Lösungsverhältnisse, sowie sonstige physikalische Eigenschaften vollständige Übereinstimmung zeigen. Es wird dadurch auch der nun sehr erklärliche Irrtum Fränkels verständlich, der durch die Übereinstimmung seiner Säure mit der einen damals nur bekannten Orthosäure von v. Baeyer, ebenfalls eine Orthoverbindung zu haben glaubte, zugleich wird aber auch die schon vorher unwahrscheinliche Ansicht von Oppenheimer, der eine Parasäure gefunden hatte, deren Schmelzpunkt über dem Siedepunkt des Quecksilbers liegen sollte, hinfällig. Wir müssen die von Fränkel erhaltene Säure daher auch als Paraverbindung ansprechen, gestützt auf die von O. und G. Fischer angestellten Untersuchungen über die auf dieselbe Weise erhaltenen Verbindungen des Monoamidotriphenylmethans, sowie auf die bei den analog erhaltenen Di- und Triamidoderivaten obwaltenden Gesetzmässigkeiten.

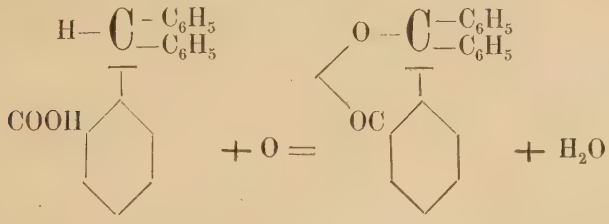
Durch Erhaltung der Paratriphenylcarbonsäure war ich nun in die Lage versetzt, einen weiteren Beweis für die Stellung der Karboxylgruppe erbringen zu können, indem ich das Verhalten meiner Säure bei der Oxydation untersuchte.

Wie schon erwähnt, erhielt v. Baeyer durch Kochen von Diphenylphtalid mit Alkalien zunächst eine Orthooxytriphenylmethancarbonsäure nach folgendem Vorgang:

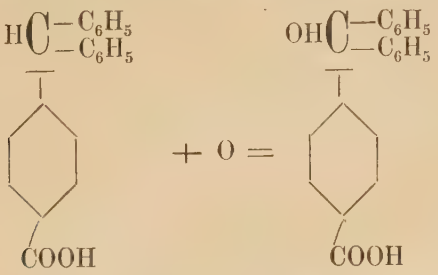
$$\begin{matrix} -C_6H_5 \\ -C_6H_5 \\ -C_6H_4-CO \\ -O \end{matrix}\!\!> + H_2O = \begin{matrix} -C_6H_5 \\ -C_6H_5 \\ -C_6H_4COOH \\ -OH. \end{matrix}\!\!<$$

Dieselbe war jedoch wie alle γ Oxysäuren unbeständig und konnte nicht isoliert werden, wurde dieselbe

jedoch in alkalischer Lösung mit Zinkstaub reduziert, so erhielt v. Baeyer die beständige und leicht zu isolierende Orthocarbonsäure, die wie erwiesen mit der Parasäure denselben Schmelzpunkt hat. Als v. Baeyer nun diese beständige Säure oxydierte, so fand er, dass dieselbe in Eisessiglösung mit Chromsäure das Diphenylphtalid sofort ganz rein wieder zurückbildete, was aus folgender Gleichung hervorgeht:



Verfuhr ich nun mit der von mir erhaltenen Säure ebenso, so war wenn die Carboxylgruppe sich thatsächlich in Parastellung befand, ein derartiger Vorgang nicht möglich, die Reaktion musste folgendermassen verlaufen:



was in der That geschah. Ich erhielt durch Oxydation meiner Säure in Eisessiglösung mit Chromsäure eine sehr beständige und gut krystallisierende Säure, deren Schmelzpunkt bei 200°C. lag, also sicher nicht mit dem schon bei 118 schmelzenden Diphenylphtalid übereinstimmte.

Nun war aber schon lange vorher auch von Hemilian[1]) eine Oxytriphenylcarbonsäure dargestellt und zwar auf

1) Ber. VII. p. 1209.

ganz anderem Wege, dieselbe musste jedoch mit der meinigen identisch sein. Hemilian erhielt durch Kochen einer Lösung von Benzhydrol in Toluol mit Phosphorpentoxyd einen flüssigen Kohlenwasserstoff, welcher, da er nicht fest erhalten werden konnte, durch mehrmaliges Destilliren gereinigt wurde, derselbe war Diphenylmethylphenylmethan.

$$C_6H_5.CH_3 + C_6H_5.CH.OH.C_6H_5 =$$
$$= C_6H_4.CH_3-C(C_6H_5)_2-H + H_2O$$

Wird in dieser Verbindung die Methylgruppe durch Oxydation in die Carboxylgruppe, sowie das übrig bleibende Wasserstoffatom in eine Hydroxylgruppe übergeführt, so erhält man die Oxytriphenylmethancarbonsäure. Hemilian gelang es durch Kochen des Körpers mit Fittig'schem Oxydationsgemisch eine derartige Säure zu erhalten, deren Schmelzpunkt er bei 187° liegend angiebt. Da der Schmelzpunkt der von mir erhaltenen Oxysäure bei 200° C gefunden wurde, so schienen die beiden nicht identisch zu sein. Nach den Angaben von Hemilian gelang jedoch die Reindarstellung seiner Oxysäure erst nach vielen fruchtlosen Versuchen und auf sehr umständliche Weise, ich durfte daher annehmen, dass die Säure überhaupt nicht ganz rein von Hemilian erhalten worden war. Ich beschloss deshalb die Oxysäure auf dem von Hemilian eingeschlagenen Wege noch einmal darzustellen, und so gelang es mir durch eine kleine Abänderung des Verfahrens auch auf diesem Wege eine mit der meinigen in Bezug auf Schmelzpunkt völlig übereinstimmende Oxytriphenylmethancarbonsäure zu erhalten.

Schliesslich sei noch erwähnt, dass auch Oppenheimer[1]) aus seiner angeblich über dem Siedepunkt des

1) Ber. XIX. p. 2028.

Quecksilbers schmelzenden Paratriphenylmethancarbonsäure durch „stärkere Oxydation“ eine Oxysäure erhalten haben will, jedoch fehlen hierbei die Angaben über deren Schmelzpunkt, so dass ich sie mit der meinigen nicht vergleichen konnte. —

Jedenfalls glaube ich durch meine Untersuchungen jeden Zweifel über die Stellung der Amido- und Carboxylgruppe zu dem Methan-Kohlenstoff in den von mir beschriebenen Verbindungen beseitigt, sowie ferner die von O. und G. Fischer aufgestellte Behauptung bestätigt zu haben, dass bei Bildung von Monoamidotriphenylmethan-Abkömmlingen durch Kondensation von Aldehyd oder Alkohol mit aromatischen Basen dieselben Vorgänge stattfinden, als bei den Di- und Triamidoderivaten.

Da nun auch v. Baeyer und Löhr, wie schon erwähnt, gezeigt haben, dass die Monoamido-Verbindungen des Triphenylmethans ebenfalls Farbbasen sind, die wegen ihrer geringen Basicität jedoch nicht imstande sind mit der als schwache Säure fungierenden tierischen Faser ein Salz zu bilden, infolgedessen nicht zu färben vermögen, so ist das vollständig analoge Verhalten der Monomit den Di- und Triamido-Verbindungen des Triphenylmethans festgestellt.

Endlich will ich noch anführen, dass ich auch einige Versuche machte, um durch Kondensation von Orthonitrobenzaldehyd mit Benzol und Schwefelsäure analog dem v. Baeyer'schen Verfahren mit Paranitrobenzaldehyd direkt zu Orthoderivaten des Triphenylmethans zu gelangen, damit ich auch diese mit den Paraderivaten vergleichen konnte. Dieselben hatten jedoch leider nicht den gewünschten Erfolg, ich erhielt selbst nach mehrtägigem Einwirkenlassen den unveränderten Aldehyd wieder. Doch wäre es wünschenwert damit weitere

Versuche anzustellen, zumal es Tschacher und v. Baeyer[1]) gelungen ist die Kondensation auch mit Metabenzaldehyd in dieser Weise auszuführen. Leider befindet sich unter denen von ihnen bei dieser Gelegenheit dargestellten Derivaten die Metatriphenylcarbonsäure nicht, es wäre sicher von Interesse auch diese mit den isomeren Para- und Orthosäuren zu vergleichen. —

Experimenteller Teil.

I. Über Triphenylmethan-p-cyanid.

Zur Darstellung des Amidotriphenylmethans hielt ich mich zuerst an die von v. Baeyer und Löhr angegebenen Vorschriften, indem ich 5 Teile p. Nitrobenzaldehyd mit 20 Teilen Benzol und 20 Teilen konzentrierter Schwefelsäure zusammenbrachte und das Gemisch unter häufigem Umschütteln 24 Stunden stehen liess, hierauf die Benzollösung abhob und dieselbe durch Behandeln mit Natriumbisulfit von unverändertem Aldehyd befreite. Nach dem Abdestillieren des Benzols wurde das dunkel gefärbte Öl bald fest. Das so erhaltene unreine Nitrotriphenylmethan wurde sofort mit Zinn und Salzsäure reduziert, es krystallisierte dann auf Wasserzusatz das salzsaure Salz des Amidotriphenylmethans aus, durch Diazotieren desselben und Anwendung der Sandmeier'schen Reaktion auf die Diazo-Lösung erhielt ich ebenso wie Fränkel ein dunkel gefärbtes Öl, welches jedoch wegen der äusserst schlechten Ausbeute, die das ganze Verfahren lieferte, trotz vieler Versuche nicht rein erhalten werden konnte.

1) Ber. XIX. p. 188.

Meine Bemühungen waren daher zunächst darauf gerichtet, durch einige Abänderungen des v. Baeyer'schen Verfahrens eine bessere Ausbeute an Nitrotriphenylmethan zu erhalten, was mir auf folgende Weise gelang:

5 Teile Nitrobenzaldehyd brachte ich mit 40 Teilen Benzol und 50 Teilen konzentrierter Schwefelsäure in ein grösseres Gefäss und suchte durch ein möglichst rasch rotierendes Rührwerk eine vollständige Mischung der Substanzen herbeizuführen, zugleich brachte ich das Gefäss in ein Wasserbad, dessen Temparatur ich auf 60—70° C. hielt. Schon nach 7—8 stündiger Einwirkung war auf diese Weise sämtlicher Aldehyd in Nitrotriphenylmethan übergeführt, was ich daraus erkannte, dass die abgeschiedene Bezollösung durch Schütteln mit Natriumbisulfit nicht mehr verändert wurde. Das durch Entfernung der Benzollösung erhaltene unreine Nitroprodukt trug ich sofort in die heisse Mischung von etwas mehr als der berechneten Menge Zinn und Salzsäure nach und nach ein. Nachdem sowohl der Kohlenwasserstoff als auch sämtliches Zinn in Lösung gegangen waren und die anfangs entstandene Rotfärbung der Lösung verschwunden, setzte ich so viel heisses Wasser zu bis soeben eine Trübung aufzutreten begann und leitete nun sofort in die heisse Lösung unter fortwährendem Erwärmen einen kräftigen Schwefelwasserstoffstrom hindurch, bis alles Zinn ausgefällt war, da ich gefunden hatte, dass sich andernfalls sehr leicht ein Zinndoppelsalz der Base bildete, welches das Diazotieren ungemein erschwerte. Nach dem Erkalten der von dem Zinn befreiten Lösung fiel das salzsaure Salz des Amidotriphenymethans reichlich aus, ebenso erhielt ich durch Eindampfen der Lösung noch eine beträchtliche Menge des Salzes. Die so erhaltene Verbindung war ziemlich rein, sie löste sich zwar in der Kälte nicht vollständig in verdünnter Salzsäure, doch erhielt man auf

Zusatz von Natriumnitrit sehr bald eine vollständig klare Lösung von salzsaurem Diazotriphenylmethan.

Zu 50 gr des so erhaltenen salzsauren Amidotriphenylmethan wurden nun 800 gr Wasser und 70 gr Salzsäure zugefügt und in diese gut gekühlte und durch ein Rührwerk in Bewegung gehaltene Mischung liess ich eine Lösung von 15 gr Natriumnitrit in 40 gr Wasser langsam zutropfen. Nach Verlauf einer Stunde hatte ich eine klare Lösung der Diazoverbindung. Dieselbe liess ich nun langsam in eine auf 90—100° C. erwärmte Lösung von 120 gr Cyankalium in 100 gr Kupfersulfat und 600 gr Wasser unter fleissigem Umschütteln einfliessen. Unter lebhafter Gasentwicklung schied sich aus der Flüssigkeit sofort ein fester hellbrauner Körper ab. Nachdem die Diazoverbindung vollständig eingetragen war, wurde noch einige Zeit erwärmt und heiss filtriert. Der Niederschlag wurde auf ein Colirtuch gebracht und mit heissem Wasser mehrmals ausgewaschen, darauf bei 80—90° C. getrocknet, man erhielt 75 gr trockene Substanz. Da dieselbe jedoch noch Kupfer enthielt, wurde sie mehrmals mit Benzol extrahiert, etwa die Hälfte ging in Lösung. Die dunkel gefärbte Benzollösung wurde nun mit Tierkohle gekocht und darauf mit kohlensaurem Kali scharf getrocknet. Nach Abdestilliren des Benzols erhielt ich etwa 20 gr eines dunkel gefärbten Öles, von eigentümlichem Geruch, welches unzersetzt destillierte, jedoch selbst nach mehrmaliger Destillation weder durch Stehenlassen noch durch starke Abkühlung fest erhalten werden konnte. Schüttelte man es jedoch eine Zeit mit Methylalkohol, so erstarrte plötzlich die ganze Masse zu einem weissen Krystallbrei, während die braune Farbe in Holzgeist gelöst blieb. Nach mehrmaliger Krystallisation aus Methylalkohol erhielt ich einen aus grossen, glasglänzenden Nadeln bestehenden Körper, dessen Schmelzpunkt bei 99° C gefunden wurde. Derselbe ist

leicht löslich in Alkohol, Benzol, Aether und Eisessig, beim Kochen mit alkohlischer Kalilauge trat sofort Ammoniak-Entwicklung auf. Eine ausgeführte Stickstoffbestimmung ergab folgendes Resultat:

0,1806 gr Substanz gaben: 8,2 ccm N bei 10° C und 750 mm.

Gefunden:	Berechnet:
5,3 % N	5,2 % N.

Der Körper ist also das gewünschte Paratriphenylmethannitril.

II. Über Triphenylmethan-p-carbonsäure.

5 gr des reinen Triphenylmethancyanids wurden am Rückflusskühler mit konzentrierter alkoholischer Kalilauge gekocht. Schon nach einigen Minuten trat eine lebhafte Ammoniakentwicklung ein, die jedoch erst nach 8 bis 10 stündigem Kochen vollständig verschwunden war. Nach beendigter Reaktion wurde die Lösung mit Wasser verdünnt und die gebildete Carbonsäure mit verdünnter Schwefelsäure ausgefüllt. Der amorphe schwach gefärbte Niederschlag wurde nochmals in Ammoniak gelöst und wieder mit Säure gefällt. Das so erhaltene Produkt nahm ich mit Alkohol auf und erhielt die immer noch schwach gelb gefärbte Lösung durch kurzes Kochen mit Tierkohle vollständig farblos. Zu der heissen alkoholischen Lösung setzte ich so lange Wasser zu bis eben eine Trübung einzutreten begann und erhielt beim Erkalten einen in langen verfilzten Nadeln auskrystallisierenden Körper, dessen Schmelzpunkt bei 155° C. lag. Um die Säure vollständig rein zu erhalten, löste ich sie in wenig Eisessig auf und erhielt dieselbe daraus auf vorsichtigen Wasserzusatz in glänzenden weissen Nadeln. Im Xylolbad getrocknet zeigte die Säure den Schmelzpunkt genau bei 161° C liegend, also darin vollständig mit den von

Fränkel und von v. Baeyer erhaltenen Säuren übereinstimmend. Die p-Triphenylcarbonsäure ist leicht löslich in Äther, Alkohol, Benzol und Eisessig, mit letzterem färbt sie sich beim Erhitzen schwach rot. Die ausgeführte Analyse gab folgende Zahlen:

0,1823 Substanz gaben 0,0901 gr H_2O und 0,5554 gr CO_2.

Gefunden:	Berechnet für $C_{20}H_{16}O_2$
C 83,09%	C 83,33%
H 5,49%	H 5,55%

III. Oxytriphenylmethan-p-carbonsäure.

2,5 gr der Triphenylmethancarbonsäure, wurden in möglichst wenig Eisessig gelöst, am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt und dazu die Lösung von 1,5 Chromsäure anhydrid in Eisessig, in diesem Falle das Dreifache der theorethisch erforderlichen Menge langsam zutropfen lassen. Die Lösung begann sofort sich durch gebildetes Chromoxyd intensiv grün zu färben Nach zweistündigem Kochen setzte ich zu der heissen Lösung vorsichtig Wasser zu und erhielt sofort einen in schönen zu Büscheln vereinigten Nadeln ausfallenden Körper, welcher nach nochmaligen Umkrystallisieren aus Eisessig und Wasser und Trocknen im Xylolbad den Schmelzpunkt von 200°C. zeigte. Derselbe war in Aether, Alkohol und Benzol leicht löslich, ebenso in Alkalien. Zur vollständigen Sicherheit wurde er nochmals in Sodalösung aufgenommen, durch verdünnte Salzsäure ausgefällt, der Niederschlag aus Eisessig wie vorher umkrystallisiert und wieder der Schmelzpunkt genau bei 200° C erhalten.

Die Analyse gab folgende Zahlen:

0,1925 gr Substanz gaben 0,0938 H_2O und 0,5580 CO_2

Gefunden:	Berechnet für $C_{20}H_{16}O_3$
C 79,05%	C 78,94%
H 5,41%	H 5,26%

IV. Oxytriphenylmethancarbonsäure nach Hemilian.

Über die Herstellung seiner Oxytriphenylmethancarbonsäure macht Hemilian folgende Angaben: Benzhydrol wurde in reinem Toluol gelöst und mit Phosphorsäureanhydrid mehrere Stunden gekocht, nach Abdestillieren des Toluols erhält man das Diphenylmethylphenylmethan als ein Öl, welches durch nochmaliges Destillieren rein erhalten wurde. Kocht man dieses Öl längere Zeit mit Fittig'schem Oxydationsgemisch, so erhält man eine feste Masse, aus welcher die Reindarstellung der Oxysäure erst nach vielen vergeblichen Versuchen dadurch gelang, dass dieselbe mit einem grossen Überschuss von Barytwasser ausgekocht und aus den filtrierten heissen Lösungen der Barytüberschuss mit Kohlensäure ausgefällt wurde. Beim langsamen Erkalten der eingedampften Lösungen fiel das Baryumsalz der Säure aus. Durch Ansäuren der Lösung dieses Baryumsalzes mit Salzsäure fiel die freie Säure als weisses Pulver aus, welches nur schwierig in undeutlichen nadeligen Formen krystallisierte und dessen Schmelzpunkt bei 187° C lag.

Es gelang mir die Säure auf einfachere Weise zu erhalten, indem ich die durch Oxydation mit Chromsäure und Schwefelsäure aus dem wie oben erhaltenen Diphenylmethylphenylmethan, durch mehrtägiges Kochen entstandene harzige halbfeste Masse, die wahrscheinlich noch zum Teil unverändert war, in Äther aufnahm. Die ätherische Lösung schüttelte ich nun mit verdünntem Ammoniak kräftig durch, es musste dann die gebildete Oxysäure im Ammoniak enthalten sein, während das unveränderte Produkt im Äther zurückgehalten wurde. Setzte ich nun zu der vom Äther getrennten Ammoniak-Lösung vorsichtig verdünnte Salzsäure zu, so erhielt ich sofort einen gut krystallisierenden Körper. Aus Eisessig auf Zusatz von Wasser erhielt ich ihn ebenfalls in den

charakteristischen zu Büscheln vereinigten Nädelchen. Im Xylolbad getrocknet fand ich den Schmelzpunkt genau bei 200° C liegend, die Säure ist also mit der meinigen identisch. Die Analyse gab folgende Zahlen:

0,1620 Substanz gaben 0,0791 H_2O und 0,4673 CO_2.

Gefunden:	Berechnet für $C_{20}H_{16}O_3$
C 78,66%	C 78,94%
H 5,42%	H 5,26%.

Über einige Kondensationsprodukte des Amidotriphenylmethans.

I. p. Benzylidenamidotriphenylmethan.

$$H-C\begin{matrix}C_6H_4N = CH.C_6H_5\\C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}$$

3 gr des aus dem salzsauren Salz durch Kochen mit Natronlauge erhaltenen und aus Benzol krystallisierten Amidotriphenylmethans wurden mit 1,3 gr Benzaldehyd auf dem Wasserbade erwärmt. Unter deutlich wahrnehmbarer Wasserabspaltung trübt sich die Masse. Nach einstündigem Erwärmen wurde das Reaktionsprodukt in Alkohol aufgenommen, in welchem es ziemlich schwer löslich war; bei dem Erkalten der Lösung krystallisierte der Körper in farblosen, undeutlichen Nadeln aus und zeigte nach mehrmaligem Umkrystallisieren den Schmelzpunkt 135—136°.

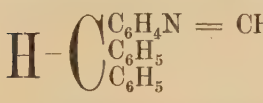
Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,1482 gr Substanz gaben 0,0840 gr H_2O und 0,4897 gr CO_2

0,2138 gr Substanz gaben 7,5 ccm N bei 15° C und 743 mm

Gefunden:	Berechnet für $C_{26}H_{21}N$:
C = 90,1 %	C = 89,93 %
H = 6,5 %	H = 6,05 %
N = 4,61 %	N = 4,3 %.

Kondensation mit Salicylaldehyd.

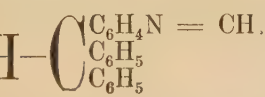


Molekulare Mengen Amidotriphenylmethan und Salicylaldehyd wurden 1 Stunde auf dem Wasserbade erwärmt, das entstehende Produkt krystallisiert aus Alkohol in prachtvoll glänzenden gelben Blättchen. Schmelzpunkt 138°. Die Analyse gab folgende Zahlen:

0,2117 gr Substanz gaben 0,1114 gr H_2O und 0,6632 gr CO_2

Gefunden	Berechnet $C_{26}H_{20}ON$
C = 85,4 %	C = 85,9 %
H = 5,8 %	H = 5,7 %.

Kondensation mit p. Nitrobenzaldehyd.



Molekulare Mengen der Base mit p Nitrobenzahldehyd gaben nach mehrstündigem Erwärmen einen gelben in Alkohol schwer löslichen Körper, der daraus in gelben Nadeln krystallisierte. Schmelzpunkt 126°—127°. Eine Stickstoffbestimmung ergab:

0,2114 gr Substanz gaben 11,3 ccm N bei 15° C u. 741^m

Gefunden:	Berechnet für $C_{26}H_{20}N_2O_2$
N = 6,10 %	N = 5,7 %

Kondensation mit o-Nitrobenzaldehyd.

Ebenso verhielt sich die Base mit o-Nitrobenzaldehyd, die so erhaltene in gelben Nadeln krystallisierende

Verbindung schmilzt bei 114°—115°. Eine Stickstoffbestimmung gab folgende Zahlen:

0,2211 gr Substanz gaben 11,5 ccm N bei 14° C u. 741^{mm}

Gefunden: 5,9% N.

Azofarbstoffe des p-Amidotriphenylmethans.

3 gr salzsaures Amidotriphenylmethan wurde mit der berechneten Menge Natriumnitril diazotirt. Zu der Lösung der Diazo-Verbindung wurde 1 gr βNaphtol in wenig Alkohol gelöst zugefügt. Auf Zusatz von essigsaurem Natron erhielt ich einen roten Azofarbstoff. Derselbe war in Alkohol sehr schwer, in Äther leichter löslich und krystallisierte aus der Lösung des letzteren nach längerem Stehen in zentimeterlangen prachtvoll schillernden roten Nadeln. Sein Schmelzpunkt wurde bei 150° gefunden. Eine Stickstoffbestimmung gab folgendes Resultat:

0,1990 gr Substanz gaben 12 ccm N bei 15° und 744^{mm}.

Gefunden:	Berechnet für $C_{29}H_{22}ON_2$
N = 6,94%	N = 6,76%

Der Körper hatte also folgende Konstitution:

$$H-C\begin{cases} C_6H_4 . N = N . C_{10}H_6 \ OH \\ C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{cases}$$

Ebenso erhielt ich mit Resorcin einen etwas heller rot gefärbten Körper. α Naphtylamin gab eine dunkelrot gefärbte Azo-Verbindung, deren salzsaures Salz sich in Alkohol mit tief violetter Farbe löste und daraus in schönen grün schillernden Blättchen krystallisierte.